Kondensationsversuche mit aromatischen Cyaniden, Benzoylameisensäure und Benzilsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt

von

Alfred Pritzsche
aus Merseburg a. d. S.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Halle a. d. S.
Buchdruckerei des Waisenhauses
1913.

Referent: Professor Dr. Vorländer.

Meinen lieben Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544701_0088

Inhalt.

Seite

A. Einleitung und theoretischer Teil 7
B. Experimenteller Teil 11
I. Versuche zur Kondensation von aromatischen Cyaniden mit Benzol . . 11
1. Cyanide ohne dem Cyan benachbarte, ungesättigte Gruppen . . . 11
a) Benzylcyanid, Benzol und Aluminiumchlorid 11
b) Phenylanilinoessigsäurenitril, Benzol und Aluminiumchlorid . . 11
2. Cyanide mit dem Cyan benachbarten, ungesättigten Gruppen . . 12
a) Benzoylcyanid und Phenylmagnesiumbromid 12
b) α-Phenylzimtsäurenitril, Benzol und Aluminiumchlorid . . . 13
c) Zimtsäurenitril, Benzol und Aluminiumchlorid 14
d) Cyanameisensäureester, Benzol und Aluminiumchlorid 16
e) Benzoylcyanidanil, Benzol bzw. Anisol und Aluminiumchlorid . 17
Anhang: Benzylidenanilin, Benzol und Aluminiumchlorid 19
II. Kondensation von Benzoylameisensäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen 19
1a. Benzoylameisensäure, Benzol und Aluminiumchlorid 20
1b. Benzoylameisensäureester, Benzol und Aluminiumchlorid . . 24
2a. Benzoylameisensäure, Toluol und Aluminiumchlorid 24
2b. Benzoylameisensäureester, Toluol und Aluminiumchlorid . . 26
3. Benzoylameisensäureester und Phenylmagnesiumbromid 26
Anhang: β-Benzpinakolin und Phenylmagnesiumbromid 28
III. Überführung von Benzilsäure in Fluoren-9.-karbonsäure 29
1. Benzilsäure, Benzol und Aluminiumchlorid 29
2. Benzilsäure, Schwefelkohlenstoff und Aluminiumchlorid 32
3. Benzilsäure, Benzol und Phosphorpentoxyd 32
4. Benzilsäure, Benzol und Eisenchlorid 32
IV. Versuche über Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Diphenylessigsäure, Triphenylkarbinol und Benzhydrol 34
V. Kondensation von Diphenylenglykolsäure mit Benzol und Aluminiumchlorid 35

A. Einleitung und theoretischer Teil.

Cyanwasserstoff und Dicyan reagieren leicht mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und Aluminiumchlorid: Cyanwasserstoff gibt mit Benzol Benzaldehyd[1], Dicyan Benzoylcyanid und Benzil.[2] Auffallend ist, daß Versuche mit anderen Cyaniden, Acetonitril und Benzonitril, bisher zu keinem Resultate führten.[3] Ich habe daher Versuche mit Benzylcyanid, Zimtsäurenitril, α-Phenylzimtsäurenitril, Phenylanilinoessigsäurenitril, Benzoylcyanid und Benzoylcyanidanil gemacht, konnte indessen nur bestätigen, daß auch in diesen Fällen die Cyangruppe durch Benzol und Aluminiumchlorid nicht verändert wird. Dagegen reagiert das Benzol bei dem Zimtsäurenitril sehr glatt mit der Kohlenstoff-Doppelbindung unter Bildung von $\beta\beta$-Diphenylpropionsäurenitril.

$$C_6H_5CH{:}CH-CN + C_6H_6 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot CN.$$

Aus Benzoylcyanid und Phenylmagnesiumbromid entsteht ferner unter Ausschaltung von Cyanwasserstoff Triphenylcarbinol.

$$C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CN(+C_6H_6) \rightarrow$$

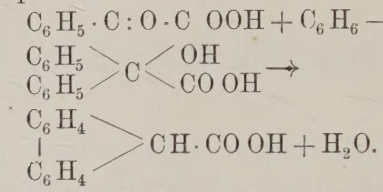
$$C_6H_5-\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{C}}-CN(+C_6H_6) \rightarrow$$

$$C_6H_5-\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{C}}-C_6H_5 + HCN.$$

Durch frühere Versuche von Vorländer, van der Merve und Huth[4] ist bekannt, daß aus Benzoylcyanid und Benzol-Aluminiumchlorid infolge einer eigenartigen Wasserabspaltung 9.-Cyanfluoren, das Nitril

1) Gattermann, B. 31, S. 1149 (1898).
2) Vorländer, B. 44, S. 2456, 2457 u. 2458 (1911).
3) Vorländer, B. 44, S. 2466.
4) B. 44, S. 2466 bis 2468.

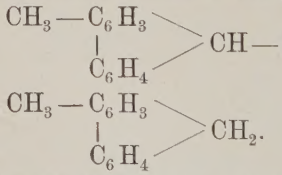
der Fluorenkarbonsäure, hervorgeht. Ich habe daher versucht, ob die dem Benzoylcyanid entsprechende Ketonsäure, Benzoylameisensäure, einer derartigen Kondensation fähig ist. Es ergab sich, daß hierbei Fluoren-9.-karbonsäure entsteht, offenbar unter Bildung von Benzilsäure als Zwischenprodukt:



Auch Benzoylameisensäureester gibt mit Aluminiumchlorid Fluorenkarbonsäure.

Kondensationsversuche mit Benzilsäure sind nun namentlich von Bistrzycki in größerer Zahl beschrieben worden.[1] So gelang es Bistrzycki und Mauron, die Benzilsäure mit Benzol und Zinntetrachlorid zu Triphenylessigsäure zu kondensieren. Ich habe nun gefunden, daß sich Benzilsäure sehr glatt mit Aluminiumchlorid in Fluoren-9.-karbonsäure umwandelt. Diese Säure läßt sich auf dem neuen Wege leichter darstellen als bisher aus Phenanthrenchinon und Alkalilauge und durch Reduktion der Diphenylenglykolsäure mit Jodwasserstoff.[2] Das als Lösungsmittel dienende Benzol ist nicht an der Kondensation beteiligt, man kann dafür auch Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel anwenden.[3] Doch ist das Benzol, da es die Säure leichter löst, vorzuziehen.

Bei der Einwirkung von Toluol und Aluminiumchlorid auf Benzoylameisensäure erhält man eine p-Methylfluoren-9.-karbonsäure, aus der sich durch Natronkalkdestillation ein p-Methylfluoren erhalten läßt:



Der Benzoylameisensäureester wird ebenso wie beim Benzol, so auch hier beim Toluol durch Aluminiumchlorid verseift unter Bildung der p-methylierten Karbonsäure.

---

1) Bistrzycki u. Mauron, B. 40, S. 4060 (1908); Bistrzycki u. Herbst, B. 36, S. 145 (1903); Bistrzycki u. Wehrbein, B. 34, S. 3079 (1901); Bistrzycki u. Nowakowski, B. 34, S. 3064 (1901).

2) Baeyer, B. 10, S. 125 (1877); Friedländer, B. 10, S. 534, 536 (1877).

3) Vgl. dagegen Benzilsäure Toluol bzw. Benzol und Zinntetrachlorid. Bistrzycki u. Wehrbein, B. 34, S. 3079 (1901); Bistrzycki u. Mauron, B. 40, S. 4060 (1908).

Einen anderen Verlauf nehmen die Reaktionen des Benzoylameisensäureesters mit Phenylmagnesiumbromid. Theoretisch bestehen folgende Möglichkeiten:

1. $$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O\,C_2H_5 + C_6H_6 =$$

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!\overset{OH}{\overset{|}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O\,C_2H_5$$

Benzilsäureester.

2. $$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O\,C_2H_5 + 2\,C_6H_6 =$$

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!\overset{OH}{\overset{|}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5 + C_2H_6O$$

3. $$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O\,C_2H_5 + 3\,C_6H_6 =$$

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!\overset{OH}{\overset{|}{C}}-\overset{OH}{\overset{|}{C}}\!<\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} + C_2H_6O$$

Benzpinakon.

Bei Anwendung von 1 Mol. Benzoylameisensäureester auf 1 Mol. Phenylmagnesiumbromid entsteht nach meinen Versuchen entsprechend der ersten Formulierung Benzilsäureester, dagegen bei Anwendung von 1 Mol. Ester auf 4 Mol. Phenylmagnesiumbromid nach der dritten Gleichung Benzpinakon.

Es ist demnach besonders hervorzuheben, daß diese Reaktion mit Phenylmagnesiumbromid anders verläuft als die Reaktion der Benzoylameisensäure mit Aluminiumchlorid. Dieses letztere läßt sich in seiner Wirkung auf Benzilsäure nicht ersetzen durch wasserabspaltende Mittel wie Eisenchlorid oder Phosphorpentoxyd. Die Wirkung der verschiedenen Kondensationsmittel auf Benzilsäure ist eine spezifische, also eine von der Natur der Kondensationsmittel abhängige. — Bei den der Benzilsäure konstitutionsverwandten Verbindungen Diphenylessigsäure, Triphenylkarbinol und Benzhydrol war keine ähnliche Fluorenringbildung durch Aluminiumchlorid zu beobachten. Diphenylessigsäure und Triphenylkarbinol, das bei diesen Umsetzungen vielleicht auch in Phenylfluoren oder Triphenylmethan hätte übergehen können, reagieren überhaupt nicht und sind somit dem Triphenylacetonitril zur Seite zur stellen, das durch Behandlung mit Benzol nnd Aluminium-

chlorid, wie von Vorländer und Huth nachgewiesen[1] ist, auch nicht angegriffen wird. Benzhydrol gibt Triphenylkarbinol.[2] — Diphenylchloressigsäure geht nach Versuchen von Bistrzycki und Herbst mit Benzol und Aluminiumchlorid in Triphenylessigsäure über.[3] Somit kann Diphenylchloressigsäure bei der Reaktion von Benzilsäure mit Aluminiumchlorid nicht als Zwischenprodukt entstehen. Dagegen hat Delacre in Übereinstimmung mit meinen Versuchen beobachtet, daß Trichloressigsäureester mit Benzol und Aluminiumchlorid Fluoren-9.-karbonsäure gibt.[4]

Bei der Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid auf Diphenylenglykolsäure erfolgt Substitution des Hydroxyls durch Phenyl unter Bildung von der bisher unbekannten 9.-Phenylfluoren-9.-karbonsäure, welche sehr leicht unter Abspaltung von Kohlendioxyd in 9.-Phenylfluoren[5] übergeht.

---

1) B. 44, S. 2467.
2) Vgl. C. 1903, II, S. 202. Benzhydrylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid.
3) B. 36, 1, 145 (1903).
4) C. 1902, (2), S. 991.
5) Hemilian, B. 7, S. 1208 (1874); Kliegl, B. 38, S. 284 (1905).

B. Experimenteller Teil.

I. Versuche zur Kondensation von aromatischen Cyaniden mit Benzol.

1. Cyanide ohne dem Cyan benachbarte, ungesättigte Gruppen.

a) Benzylcyanid, Benzol und Aluminiumchlorid.

Eine Lösung von 5 g Benzylcyanid in 70 ccm Benzol ließ man 3 Tage bei Zimmertemperatur mit 8 g Aluminiumchlorid in einem mit Chlorcalciumrohr verschlossenen Gefäße stehen. Durch Eingießen in Eis-Salzsäure und Ausäthern wurde dann aufgearbeitet. Das Benzylcyanid blieb unverändert und wurde durch Umwandlung in α-Phenylzimtsäurenitril (Benzaldehyd, Alkohol und konzentrierte Kalilauge[1]) als solches erkannt.[2] Schmelzpunkt 86°.

b) Phenylanilinoessigsäurenitril, Benzol und Aluminiumchlorid.

Eine Lösung von 2 g auf dem Wasserbade geschmolzenen Phenylanilinoessigsäurenitril (Darstellung s. unter Darstellung von Benzoylcyanidanil) in 40 ccm Benzol wurde nach Zusatz von 4 g Aluminiumchlorid 3 bis 4 Stunden hindurch auf dem Wasserbade erwärmt. Nachdem die Lösung in üblicher Weise aufgearbeitet war, erhielt man ein in Alkali unlösliches Öl, das nach 3- bis 4wöchigem Stehen im Exsikator über konzentrierter Schwefelsäure zu einer grauen, wenig kristallinischen Masse erstarrte. Rohausbeute ca. 0,8 g. Nach Umkristallisieren dieses Produktes aus verdünntem Alkohol bekam man weiße Nadeln. Dieselben ließen sich durch Mischprobe mit Phenylanilinoessigsäurenitril als unverändertes Ausgangsmaterial erkennen.

---

1) Walther, I. pr. (2) 53, 454.

2) Vgl. auch Diss. Halle 1912, Rack, S. 46.

2. Cyanide mit dem Cyan benachbarten, ungesättigten Gruppen.

a) Benzoylcyanid und Phenylmagnesiumbromid.

Ein Gemisch von 105 ccm sorgfältig mit Natrium getrockneten Äthers und 15,1 g (= 1 1/5 Mol.) über Chlorcalcium getrockneten Brombenzols und 2,1 g (= 1 Mol.) im Trockenschrank getrockneter Magnesiumfeile wurde in einem Kölbchen mit einer Spur Jod aktiviert und am Rückflußkühler, der durch ein Chlorcalciumrohr geschützt war, auf dem Wasserbade erwärmt. Nach etwa 2 Minuten trat Reaktion ein: die Lösung blieb auch ohne Wärmezufuhr im Sieden und fing an sich braun zu färben. Je nach der Güte des angewandten Äthers war in einer halben bis ganzen Stunde die Lösung des Magnesiums bis auf unwesentliche Verunreinigungen beendet. Die Lösung wurde sofort in ein Kölbchen abgegossen und schnell mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen, durch dessen eine Öffnung ein Tropftrichter und durch dessen andere ein Chlorcalciumrohr ging. Unter Eiskühlung wurde nun die Lösung von 10.5 g (= 1 Mol.) über Chlorcalcium getrocknetem Benzoylcyanid[1] allmählich zugetropft, wobei sich nach und nach ein graubrauner Niederschlag absetzte. Nach 2 1/2 tägigem Stehen bei Zimmertemperatur des mit Chlorcalciumrohr verschlossenen Kolbens wurde unter Eiskühlung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, die abgehobene ätherische Lösung mit Wasser und Sodalösung gewaschen und abgedunstet. Der Rückstand wurde aus Methylalkohol kristallisiert, wobei sich der Körper in vierseitigen Tafeln abschied. Ausbeute: 4,2 g roh = 3,3 g aus Methylalkohol kristallisiert und 0,2 g Rückstand aus Mutterlaugen. — Nach zweimaligem Umkristallisieren schmolz der Körper konstant bei 160°. Seine Emulsion in Alkohol war in Sodalösung unlöslich. Die Lassaigne-Probe auf Stickstoff war negativ. Die aus Methylalkohol erhaltenen Kristalle wurden nach mehreren Stunden oberflächlich blind, so daß man auf eine Verwitterung, also Abgabe von Kristallalkohol, schließen konnte. Jedoch läßt sich weder durch konzentrierte Schwefelsäure noch im Trockenschranke bei 90 bis 100° dieser Verbindung Alkohol entziehen. Die Anwesenheit von Kristallalkohol ist ausgeschlossen. Der Schmelzpunkt wies auf Triphenylkarbinol hin.

Nachweis des aus Benzoylcyanid und Phenylmagnesiumbromid gefundenen Körpers als Triphenylkarbinol.

1) Über Darstellung von Benzoylcyanid siehe bei Darstellung von Benzoylameisensäure.

1. Er gab mit konzentrierter Schwefelsäure Orangefärbung. Die farblose Lösung in Eisessig wird auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure gelb.

2. Beim vorsichtigen Erhitzen im Glührörchen sublimierte er.

3. Er war kalt leicht löslich in: Petroläther, Aceton, Essigester, Chloroform, kalt löslich in Äther, Benzol, Alkohol. Beim Erwärmen löslich in: Methylalkohol und Eisessig.

4. In der Kristallform — vierseitige Blättchen — stimmte er mit dem aus Methylalkohol zum Vergleich kristallisierten Triphonylkarbinol überein.

5. Der Schmelzpunkt 159,5° blieb auch bei der Mischprebe mit Triphenylkarbinol derselbe.

6. Elementaranalyse: 0,2924 g Substanz gaben 0,9415 g CO_2 und 0,1776 g H_2O.

	% C	% H
Gefunden	87,82	6,79
Berechnet auf Triphenylkarbinol . .	87,69	6,16.

7. Eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode in Benzollösung gab den doppelten Wert. 0,2939 g Substanz erhöhten den Siedepunkt von 10,97 g Benzol (korrigiert = 10,77 g) um 0,140°. Gefunden 520 — berechnet 260.

8. Darstellung des Triphenylkarbinoläthyläthers.[1] 1,5 g des gefundenen Körpers wurden mit 15 g Alkohol und 1,5 ccm konzentrierter Schwefelsäure in bekannter Weise esterifiziert. Ausbeute: 1 g (einmal aus Alkohol kristallisiert). Schmelzpunkt 80° = 0,75 g (zweimal kristallisiert). Schmelzpunkt 83°. (In der Literatur wird als Schmelzpunkt 83° angegeben.)

9. Auch bei der Mischprobe des gefundenen Triphenylkarbinoläthyläthers mit einem zum Vergleich dargestellten Äther blieb der Schmelzpunkt konstant.

Es hatte sich also Triphenylkarbinol gebildet und nicht, wie man zunächst erwarten konnte, Benzilsäurenitril.

b) α-Phenylzimtsäurenitril (Benzalbenzylcyanid).

Benzol und Aluminiumchlorid.

Das α-Phenylzimtsäurenitril wurde dargestellt nach der Vorschrift von Walther[2]: 40 ccm Benzylcyanid, 40 ccm

1) Mamontoff, C. 1897 II, 408.

2) l. p. (2) 53 S. 454.

Benzaldehyd, 80 ccm Alkohol und 25 ccm 50proz. Kalilauge gaben 43 g aus Alkohol kristallisiertes Nitril.

Eine Lösung von 3 g α-Phenylzimtsäurenitril und 8 g Aluminiumchlorid in 95 ccm Benzol wurden auf dem Wasserbade $^3/_4$ Stunden lang erhitzt. Das Nitril blieb unverändert. Wiedererhaltenes Nitril = 2,65 g, Schmelzpunkt 86°. Auch $1^1/_2$stündiges Erwärmen einer mit Salzsäuregas gesättigten Lösung auf dem Wasserbade unter gleichzeitigem Durchleiten von Salzsäuregas führte zu keiner Reaktion. Zurückgewonnenes Nitril 1,9 g, Schmelzpunkt 86 bis 87°.

c) Zimtsäurenitril, Benzol und Aluminiumchlorid.

Das Zimtsäurenitril wurde gewonnen durch Erwärmen von 20 g Zimtsäure und 50 g Rhodanblei auf 190°.[1] Ausbeute 5,5 g (zweimal destilliert).

3 g Zimtsäurenitril gelöst in 65 ccm Benzol wurden $1^1/_2$ Stunde mit 11 g Aluminiumchlorid auf dem Wasserbade erwärmt. Nach 24stündigem Stehen goß man die Lösung wieder auf Eis-Salzsäure und extrahierte sie mit Äther, nachdem man zuvor die Äther-Benzolschicht mit verdünnter Kaliumkarbonatlösung gewaschen hatte. Beim Abdunsten der Äther-Benzollösung erhielt man lange, zunächst noch etwas gelb gefärbte Nadeln. Aus Alkohol-Wasser kristallisierte der Körper in rein weißen Nadeln; Schmelzpunkt 85° (unter Erweichen). Ausbeute: 3,1 g, zweite Kristallisation 0,6 g. Nach dreimaligem Umkristallisieren schmolz der Körper konstant bei 88°. Er war löslich in Äther, Eisessig, Aceton, etwas schwerer löslich in Alkohol, ferner war er unlöslich in Soda und halogenfrei. Mit konzentrierter Schwefelsäure gab er Rotfärbung. Die Suspension in Wasser, wie sie beim Schmelzen unter Wasser erhalten wird, reduzierte in Gegenwart von Natriumkarbonat verdünnte Permanganatlösung erst beim Erwärmen.

Analyse:

0,2057 g Substanz gaben 0,6572 g CO_2 und 0,1200 g H_2O.
0,2606 g Substanz gaben 0,8297 g CO_2 und 0,1427 g H_2O.

	% C	% H
Gefunden	87,11	6,52
	86,86	6,13
Berechnet auf $\beta\beta$-Diphenylpropionsäurenitril	86,96	6,32.

1) Krüß, B. 17, S. 1768.

Verseifung des Nitrils:

2 g Nitril wurden mit 100 ccm Salzsäure im Verhältnis 1 : 1 etwa 10 Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. In der salzsauren Lösung ließ sich deutlich Ammoniak nachweisen. Die dann alkalisch gemachte Lösung wurde ausgeäthert, wobei mehr oder weniger unverändertes Nitril zurückblieb. Die aus der Alkalilösung mit verdünnter Salzsäure gefällte Säure schmolz in rohem Zustande bei 153°. Aus Benzol kristallisierte die Säure in undeutlichen Blättchen. Schmelzpunkt 154°. Sie wurde als $\beta\beta$-Diphenylpropionsäure nachgewiesen:

1. In konzentrierter Schwefelsäure löste sie sich kalt farblos, wurde beim Erwärmen gelb, dann braun und schließlich blieb eine grün fluorszierende Lösung zurück.[1]

2. Bei der Mischprobe mit einer aus Zimtsäure, Benzol und Aluminiumchlorid[2] dargestellten $\beta\beta$-Diphenylpropionsäure blieb der Schmelzpunkt konstant.

3. Äquivalentgewichtsbestimmung durch Titration mit Baryt:

0,2900 g Substanz gelöst in 30 ccm Alkohol und 20 ccm Wasser verbrauchten 10,00 ccm Barytwasser vom Faktor 0,1266; Korrektur für den Säuregehalt des Lösungsmittels = 0,10 ccm.

0,2362 g Substanz gelöst in 30 ccm Alkohol und 20 ccm Wasser verbrauchten 8,30 ccm Barytwasser vom Faktor 0,1266; Korrektur für den Säuregehalt des Lösungsmittels = 0,10 ccm.

Gefunden: 231,4 uud 227,6.

Berechnet für $\beta\beta$-Diphenylpropionsäure: 226,1.

Da in der Literatur als Schmelzpunkt für diese Säure 100° angegeben ist[3], war es nötig, das Nitril noch auf einem anderen Wege darzustellen, um so durch Vergleich beider Körper seine Identität sicher beweisen zu können.

Darstellung von $\beta\beta$-Diphenylpropionsäurenitril aus $\beta\beta$-Diphenylpropionsäure:

Nach Vorländer und Csensny[4] wurden aus 10 g Diphenylpropionsäure und 20 g frisch destilliertem Thionylchlorid zunächst das Chlorid dargestellt.

Letzteres wurde in mit Natrium getrocknetem Äther gelöst, und in diesem unter Eiskühlung trockenes Ammoniak bis zur Sättigung

---

1) Vgl. Diss. Halle 1912. Csensny, S. 23.

2) Diss. Halle 1912, Csensny, S. 19 bis 20.

3) C. 1905 (1), 1390, Richter: Lexikon der Kohlenstoffverbindungen (III) S. 2914.

4) Diss. Halle 1912, Csensny, S. 22.

eingeleitet. Dabei schied sich neben Chlorammonium das in Äther nur wenig lösliche Amid ab. Nach Abfiltrieren des Niederschlages und Waschen mit Wasser bekam man reinweiße Prismen. Schmelzpunkt 126°. Ausbeute 1 : = 4,3 g. Durch Abdunsten der ätherischen Lösung wurden noch geringe Mengen des Amids gewonnen, die aus Benzol in Prismen kristallisierten. Schmelzpunkt ebenfalls 126°. Ausbeute 2: = 0,45 g. Der in der Literatur für das Amid angegebene Schmelzpunkt ist 125 bis 126°. — 4,7 g Amid und 2,5 g Phosphorpentoxyd wurden in einem Fraktionskolben auf dem Volhard-Ofen allmählich erwärmt, es destillierte etwa bei 260 bis 270° das Nitril über, das in der Vorlage sofort kristallinisch erstarrte; aus Alkohol und Wasser kristallisierte es in reinen weißen Prismen. Der konstante Schmelzpunkt des Nitrils lag bei 88°. Ausbeute: 1. Kristallisation 2,10 g; 2. Kristallisation 0,25 g.

Analyse:

0,2024 g Substanz gaben 0,6476 g CO_2 und 0,1177 g H_2O.

0,1694 g Substanz gaben 0,5415 g CO_2 und 0,0975 g H_2O.

0,2106 g Substanz gaben bei 766,0 mm und 15,0° 12,6 ccm N. — Tension der 40% Kalilauge bei 15,0° = 9,0 mm.

0,2321 g Substanz gaben bei 766,0 mm und 15,0° 13,9 ccm N. — Tension der 40% Kalilauge bei 15,0° = 9,0 mm.

	% C	% H	% N
Gefunden	87,25	6,51	7,06
	87,18	6,44	7,07
Berechnet auf $\beta\beta$-Diphenylpropionsäurenitril	86,96	6,32	6,76.

Verglichen wurde dieses Nitril mit dem aus Zimtsäurenitril dargestellten durch Mischprobe und durch Schmelzprobe unter dem Mikroskop.

d) Cyanameisensäureester, Benzol und Aluminiumchlorid.

Der Cyanameisensäureester wurde aus 50 g Chlorameisensäureester, 96 g Wasser, 32 g Cyankalium und 25 g Äthylalkohol[1] in einer Ausbeute von 16,7 g gewonnen; Siedepunkt 116 bis 124°.

Eine Lösung von 1,5 g mit Chlorcalcium getrocknetem Cyanameisensäureester und 2 g Aluminiumchlorid in 30 ccm mit Chlorcalcium getrocknetem Benzol wurden eine Stunde lang bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung auf dem Wasserbade erwärmt. Nach

1) Ann. 287, S. 308.

dreistündigem Stehen bei Zimmertemperatur arbeitete man das Reaktionsgemisch in üblicher Weise auf, nur wurde hierbei die mit Alkali gewaschene Ätherschicht mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Nach Abdunsten des Äthers blieb ein rotes Öl zurück, das im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure auch nach Monaten nicht erstarrte. Ausbeute: 0,30 g. Aus der sauer gemachten Lösung erhielt man durch Ausäthern kaum wahrnehmbare Mengen eines weißgelben Körpers (vielleicht Blättchen).

Bei einem anderen Versuche wurde ein Gemisch von 4 g Ester, 70 ccm Benzol und 6 g Aluminiumchlorid bei Zimmertemperatur drei Tage stehen gelassen. Man bekam ebenfalls ein in Alkali unlösliches rotes Öl. Ausbeute: 0,5 g.

e) Benzoylcyanidanil, Benzol bzw. Anisol und Aluminiumchlorid.

Die Darstellung des Benzoylcyanidanils zerfällt in drei Stufen:

1. Darstellung von Benzylidenanilin (Benzalanilin).[1] 100 ccm Anilin und 100 ccm Benzaldehyd = 168 g Benzylidenanilin (roh).

2. Darstellung von Phenylanilinoessigsäurenitril.[2] 90 g Benzylidenanilin, 31 g Cyankalium, 55 g konzentrierte Salzsäure = 49 g Nitril. Durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser wurde es gereinigt und auf dem Wasserbade geschmolzen.

3. Darstellung von Benzoylcyanidanil.[3] 19 g Phenylanilinoessigsäurenitril und 10 g Kaliumpermanganat, gelöst in 250 bis 300 g Aceton. (Über Kaliumpermanganat destilliert und mit Chlorcalcium getrocknet) = 12,5 g Anil. Schmelzpunkt 69 bis 71°, angegeben 72°.

α) Benzoylcyanidanil, Benzol und Aluminiumchlorid bei Zimmertemperatur.

Eine Lösung von 2 g Anil und 2,5 Aluminiumchlorid in 30 ccm Benzol ließ man bei Zimmertemperatur 24 Stunden stehen. Beim Zufügen des Aluminiumchlorids hatte sich die Benzollösung des Anils dunkelrot gefärbt. Jedoch wurde dabei weder eine Temperaturerhöhung wahrgenommen, noch entwickelte sich Chlorwasserstoff. Nach Auf-

1) Laurent und Gerhard, compt rendu 1850, S. 117. Beilstein, III, S. 29.
2) Tiemann und Piest, B. 15 (2), S. 2029.
3) Sachs, B. 34 (1), S. 501; B. 35 (3), S. 3328.

gießen auf Eis, Zufügen von konzentrierter Salzsäure und Äther blieb ein dunkler, etwas rötlich gefärbter Körper in sehr geringer Menge in Äther ungelöst zurück. In der mit Alkali gewaschenen Ätherschicht fand sich unverändertes Anil vor. Es schmolz im Rohzustande bei 67 bis 68°, aus verdünntem Alkohol kristallisiert bei 71 bis 72°. Der Körper wurde auf Benzil näher untersucht, dessen Bildung man hätte erwarten können. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge und Zufügen von Wasser und Schwefelsäure bekam man jedoch keine Benzilsäure. Statt dieser schieden sich geringe Mengen eines bei 158 bis 159° unscharf schmelzenden Körpers aus, der in Soda unlöslich war und sich mit konzentrierter Schwefelsäure braun färbte. Daneben war im sauren Filtrat der Geruch nach Benzoesäureäthylester wahrzunehmen. Das noch nicht zur Kondensation benutzte Anil lieferte beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge ein ähnlich schmelzendes Produkt.[1] Die Anwesenheit von Benzil ließ sich also nicht nachweisen.

β) **Benzoylcyanidanil, Benzol und Aluminiumchlorid bei Wasserbadtemperatur.**

1 g Anil wurden mit 20 ccm Benzol und 2 g Aluminiumchlorid durch $1^1/_2$stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade zu kondensieren versucht. Beim Aufarbeiten der Lösung erhielt man als Nebenkörper eine nicht näher untersuchte, in Äther unlösliche, braune Aluminiumverbindung.

Die mit Alkali geschüttelte Ätherschicht enthielt andererseits ein Gemisch von unverändertem Anil und von geringen Mengen eines unbekannten stickstoffhaltigen Körpers. Es wurde zunächst durch Fällen aus alkoholischer Lösung mit Wasser gereinigt, wodurch bei 124 bis 129° (Zusammensintern bei 70 bis 71°) schmelzende, gelbe Nadeln entstanden. Ausbeute: 0,75 g. Um das Gemisch zu trennen, kochte man es nun zweimal in Petroläther warm aus und filtrierte jedesmal von dem braunweißen Rückstand ab. Letzterer wurde mit Petroläther ausgewaschen, auf Ton gebracht und wieder mehrere Male mit Petroläther übergossen. Der so erhaltene schwach braun gefärbte Körper schmolz bei 159 bis 160° unter Rotfärbung. Aus verdünntem Alkohol kristallisiert waren es vierseitige, weiße Blättchen, Schmelzpunkt 162°, und zwar war der Körper stickstoffhaltig, (Lassaigne-Probe) und in Säuren und Alkalien unlöslich. — Die oben erhaltenen Petrolätherauszüge wurden zusammen fraktioniert kristallisiert. Die sich zuletzt ausscheidenden Nadeln waren unverändertes, reines Benzoyl-

1) Nähere Angaben über die auf diese Weise gewonnenen Körper fehlen in der Literatur.

cyanidanil. Schmelzpunkt 72°. Gießt man die in konzentrierter Schwefelsäure gelöste Verbindung in Wasser ohne Kühlung, so spaltet sie sich in Anilin und Benzoylcyanid (bzw. Benzoesäure), ersteres ist durch die Chlorkalkreaktion, letzteres durch den Geruch des Cyanids und den Nachweis von Benzoesäure erkennbar.[1] Auch in diesem Gemisch von Anil und eines unbekannten bei 162° schmelzenden Körpers ließ sich durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge kein Benzil nachweisen.

γ) **Benzoylcyanidanil, Anisol und Aluminiumchlorid.**

Ein Kondensationsversuch von 0.5 g Anil, 1 g Anisol, 5 ccm Schwefelkohlenstoff und 1 g Aluminiumchlorid ergab sowohl nach 40stündigem Stehen bei Zimmertemperatur als auch nach einstündigem Stehen in heißem Wasser unverändertes Anil. Schmelzpunkt 72° (kristallisiert). Durch oben erwähnte Spaltung mit konzentrierter Schwefelsäure in Benzoylcyanid und Anilin wurde es beide Male näher bestimmt.

Anhang. Benzylidenanilin (Benzalanilin), Benzol und Aluminiumchlorid.

6 g rohes Benzylidenanilin gelöst in 180 ccm Benzol wurden mit 15 g Aluminiumchlorid $^3/_4$ Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt, dann 24 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen und in gewohnter Weise aufgearbeitet. Nach dem Abdestillieren der mit Alkali gewaschenen Ätherbenzollösung erhielt man 6.7 g eines roten Öles. Es wurde im Vakuum von ca. 15 mm fraktioniert. Bei 80 bis 90° ging ein gelbes, undeutlich nach Benzaldehyd riechendes Öl über, das im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure nicht erstarrte. Das Öl gab mit Phenylhydrazin weißes Benzaldehydphenylhydrazon (Schmelzpunkt 152 bis 153°) und wurde mit Kaliumpermanganat zu Benzoesäure oxydiert. Das Benzalanilin ist also einfach in seine Komponenten Benzaldehyd und Anilin zerlegt worden.

Derselbe Versuch wurde mit den gleichen Gewichtsmengen bei Wasserbadtemperatur und gleichzeitigem Durchleiten von Salzsäuregas vorgenommen. Das Resultat blieb dasselbe.

II. Kondensation von Benzoylameisensäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Die zu den folgenden Versuchen nötige Benzoylameisensäure wurde nach Claisen durch Verseifen von Benzoylcyanid

1) Sachs, B. 34 (1), S. 501.

mit konzentrierter Salzsäure[1] gewonnen. Die Ausbeute von je 30 g Cyanid schwankte zwischen 20 bis 25 g Säure.[2]

Zu der in der Literatur bereits ausführlich gegebenen Darstellung von Benzoylcyanid aus Benzoylchlorid und Quecksilbercyanid[3] seien hier noch folgende Bemerkungen gemacht.

Das Gemisch der dort angegebenen Mengen beider Stoffe wurde in einem Fraktionskolben am Rückflußkühler $^1/_2$ Stunde auf dem Volhard-Ofen zum schwachen Sieden erhitzt, bis der sich dabei braun färbende Kolbeninhalt vollständig flüssig geworden war. Um nun bei der Vakuumdestillation das fortwährende, sehr lästige Übersteigen des Kolbeninhaltes in die Vorlage zu vermeiden, läßt man die braune Masse vor der Destillation 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Auch ist weiter bei der Destillation nicht zu übersehen, daß das anfangs übergehende Benzoylcyanid durch das im Ansatzrohre befindliche Benzoylchlorid verunreinigt ist und darum nach Rückgießen in den Kolben noch einmal zu erhitzen ist. Das dann übergehende Benzoylcyanid war frei von Chlor, so daß eine nochmalige Destillation mit $^1/_2$ Gewichtsteilen Quecksilbercyanid überflüssig war.

133 g Benzoylchlorid und 200 g Quecksilbercyanid lieferten 79 g Benzoylcyanid.

Der Benzoylameisensäureester wurde ebenfalls nach Vorschrift von Claisen durch Einleiten von Salzsäuregas in die absolut alkoholische Lösung von Benzoylcyanid dargestellt.[4] Ausbeute: 30 g Benzoylcyanid und 50 g absoluter Alkohol gaben im besten Falle 9,0 g Ester.

1a. Benzoylameisensäure, Benzol und Aluminiumchlorid.

3 g vollkommen trockene Benzoylameisensäure, 70 ccm mit Chlorcalcium getrocknetes Benzol und 6 g gepulvertes Aluminiumchlorid wurden 2 Stunden lang auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung erwärmt. Nach 24stündigem Stehen bei

---

1) B. 10, 430 und 845.

2) Von einigen Versuchen zur Darstellung von Benzoylameisensäurechlorid sei folgender angegeben: Die Lösung von 1 g Benzoylameisensäure in 5 g Thionylchlorid wurde im Vakuum von etwa 15 bis 18 mm unter Rückfluß bei ca. 45° so lange im Sieden erhalten, bis die bald eintretende Gasentwicklung aufgehört hatte. Nachdem das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum abdestilliert war, erhielt man ein gelbes Öl, das in der Kältemischung zu undeutlichen Kristallen erstarrte. (Roher Schmelzpunkt 50 bis 52°.)

3) B. 44, 2467.

4) B. 12, 629.

Zimmertemperatur goß man die dunkelbraune Lösung unter Umrühren auf Eis und setzte etwas konzentrierte Salzsäure und Äther bis zur klaren Lösung zu. Man wusch die Ätherlösung mit Wasser und schüttelte sie mit einer konzentrierteren Kaliumkarbonatlösung aus. Schied sich dabei zwischen Äther und wässeriger Lösung ein braunrotes Öl, wahrscheinlich das ölig ausgeschiedene Kaliumsalz der Säure, aus, so löste man dieses durch etwas Wasser auf. — Das ölige Kaliumsalz gab mit Chlorcalcium eine in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliche Calciumverbindung. — Bei Verdunstung der mit Kaliumkarbonat geschüttelten Ätherlösung blieben sehr geringe Mengen eines gelblich braunen nicht erstarrenden Öles zurück. Versetzte man die Kaliumkarbonatlösung mit überschüssiger verdünnter Salzsäure, so schied sich die rohe Fluoren-9.-karbonsäure in Flocken aus. Das Filtrat davon ergab beim Ausschütteln mit Äther und Abdunsten der ätherischen Lösung für gewöhnlich keinen Rückstand. Zuweilen hinterblieben Spuren von unveränderter Benzoylameisensäure, erkennbar durch Löslichkeit, Schmelzpunkt und Rotviolettfärbung mit Benzol und konzentrierter Schwefelsäure.[1] Zur Reinigung wurde die rohe Fluorenkarbonsäure in ihrer sauren Lösung etwa 10 Minuten zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten die abfiltrierte Säure in Ammoniak gelöst. Die mit Salzsäure wieder gefällte Säure wurde dann nach dem Abfiltrieren zur Entfernung der Salzsäure mit Wasser gewaschen. Die so erhaltene rohe Säure gab einen sehr unscharfen Schmelzpunkt, gewöhnlich zwischen 158 bis 166°. Die Rohausbeute schwankte zwischen 2.0 bis 2.7 g. Durch Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther erhielt man eine bei 212 bis 213° schmelzende, fast weiße Säure in mikroskopisch kleinen Nadeln. Aus Xylol bekam man rein weiße Nadeln, Schmelzpunkt 217 bis 218°. Jedoch schien beim Umkristallisieren aus Xylol infolge des hohen Siedepunktes dieses Lösungsmittels die Säure sich teilweise zu zersetzen. Xylol wurde daher zum Umkristallisieren nicht weiter verwandt. Die Ausbeute an relativ reiner Säure betrug auf 6 g Benzoylameisensäure nur 0.98 g Fluorenkarbonsäure. Erwähnt sei, daß die Säure auf Kristallwasser bzw. Kristallbenzol in verschiedener Weise untersucht wurde. Jedoch konnte nichts nachgewiesen werden. Somit ist der außerordentlich niedrige Schmelzpunkt des Rohproduktes auf irgendwelche Verunreinigungen höchstwahrscheinlich Benzilsäure, zurückzuführen, worauf auch die rote Schwefelsäurefärbung hindeutete. Ganz reine Fluorenkarbonsäure

1) Ob diese Färbung, welche die Benzoylameisensäure für sich ohne Benzol nicht zeigt, von Benzilsäure herrührt, ist fraglich.

gab mit konzentrierter Schwefelsäure keine Rotfärbung; allenfalls schwach Rosa- bzw. Gelbfärbung.

Allgemeine Eigenschaften.

Die Säure bildete ein am Licht zersetzbares Silbersalz. Mit konzentrierterer Kaliumkarbonatlösung gibt sie eine gelbrote in Grün fluoreszierende Lösung. Aus natronalkalischer Lösung wurde die Säure durch Kohlensäure überhaupt nicht, durch Essigsäure als Milch, mit Salzsäure in Flocken abgeschieden.

Weiter ließ sie sich durch Permanganat oxydieren. Die rohe Säure gab mit konzentrierter Schwefelsäure Benzilsäurefärbung, die beim wiederholten Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther mehr und mehr abnahm. Beim Erwärmen im Glührörchen färbte sie sich gelb, beim Schmelzen rot, wurde dunkler, und es sublimierten weiße, glänzende Blättchen. Schmelzpunkt 115 bis 116°.

Identifizierung mit Fluoren-9.-karbonsäure.

1. Die reine Säure schmolz nach vorhergehender Zersetzung bei 217 bis 218°. — Die in der Literatur angegebenen Schmelzpunkte sind 216 bis 217°, 220 bis 222° und 225°.

2. Sie war löslich in: kaltem Aceton, Eisessig, Äther, Alkohol, Methylalkohol, Amylalkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, beim Erwärmen leicht löslich in Benzol, schwerer löslich in Toluol und Xylol. In sehr geringen Mengen löste sie sich in stark kochendem Wasser, woraus sie in undeutlichen Kristallen (vielleicht sehr kleine Tafeln) wieder kristallisierte. Dagegen war sie vollständig unlöslich in Petroläther.

3. Analyse: 0,2609 g Substanz gaben 0,7676 g CO_2 und 0,1275 g H_2O.

0,2623 g Substanz gaben 0,7705 g CO_2 und 0,1277 g H_2O.

	% C	% H
Gefunden	80,26	5,47
	80,12	5,45
Berechnet für Diphenylenessigsäure	80,00	4,76.

4. Äquivalentgewichtsbestimmung durch Titration mit Baryt:

0,3117 g Substanz gelöst in 30 ccm Alkohol und 24 ccm Wasser verbrauchten 11,25 ccm Barytwasser vom Faktor 0,1267. Korrektur für den Säuregehalt des Lösungsmittels = 0,15 ccm.

0,3063 g Substanz gelöst in 30 ccm Alkohol und 24 ccm Wasser verbrauchten 11,10 ccm Barytwasser vom Faktor 0,1267. Korrektur für den Säuregehalt des Lösungsmittels = 0,15 ccm.

Gefunden: 221,6 und 220,8.

Berechnet: 210,1.[1]

5. Überführung in Fluoren durch Erhitzen mit Natronkalk. Die rohe Säure wurde mit der zehnfachen Menge Natronkalk gemischt und aus einer knieförmig gebogenen Röhre auf dem Verbrennungsofen bei möglichst tiefer Temperatur destilliert. Sobald die dunkelroten Produkte überzugehen anfingen, brach man die Destillation ab. Das Fluoren wurde nun aus der zerschnittenen Röhre durch Äther extrahiert und nach seinem Abdunsten aus absolutem Alkohol kristallisiert. Man erhielt bei 111 bis 113° schmelzende, schwach gelb gefärbte Blättchen. Bei anderen Versuchen wurden rein weiße Präparate erhalten, die im Gegensatz zum Teerfluoren lichtbeständig waren, eine Eigenschaft, welche schon Delacre erwähnt hat.[2]

Ausbeuten:

Fluorenkarbonsäure	Natronkalk	Fluoren
1,5 g	15 g	0,33 g (kristall.)
2,0 g	20 g	0,57 g (kristall.)

Das Fluoren wurde folgendermaßen nachgewiesen:

1. Es gab den in der Literatur für diese Verbindung angegebenen Schmelzpunkt und dieselbe Kristallform. Auch zeigte es den charakteristischen Geruch des Fluorens.

2. Löste man es in Chloroform und versetzte dann mit Formaldehyd und überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure, so bekam man einen blauen Niederschlag, der durch Erwärmen mit Methylalkohol sich farblos löste. Bei Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure zu dieser klaren Lösung trat wieder blaue Fällung ein.

3. Analyse: 0.2201 g Substanz gaben 0,7571 g CO_2 u. 0,1260 g H_2O.
0,1818 g Substanz gaben 0,6256 g CO_2 und 0,1057 g H_2O.

	% C	% H
Gefunden	93,82	6,40
	93,84	6,50
Berechnet auf Fluoren	93,98	6,02.

4. Überführung in Dibiphenylenäthen durch Schmelzen mit Bleioxyd.[3]

1) Vgl. die Äquivalentgewichtsbestimmung der Fluoren-9.-karbonsäure aus Benzilsäure, Benzol und Aluminiumchlorid. Seite 29.

2) C. 1912 (2), S. 991.

3) Graebe, Ann. 291, 2.

Angewandt wurden:

Fluoren	Bleioxyd	Pikrinsäure
0,45 g	1,80 g	0,27 g.

Das durch Zerlegen des Pikrates mit Ammoniak erhaltene Dibiphenylenäthen schmolz nach zweimaligem Kristallisieren aus Eisessig bei 183 bis 184° (in Literatur angegeben 184 bis 185°). Mit einem aus käuflichem Teerfluoren auf gleiche Weise erhaltenen Dibiphenylenäthen wurde die Mischprobe gemacht.

Von weiteren mit dieser Säure angestellten Operationen seien erwähnt: Acetylierungsversuche und Kochen mit verdünnter Kalilauge, die im wesentlichen auch Fluoren und Fluorenon gaben.

Die Benzoylameisensäure blieb ferner unverändert, wenn man unter den gleichen Bedingungen statt Benzol Schwefelkohlenstoff anwandte. Auch bei Gebrauch von Zinntetrachlorid als Kondensationsmittel[1] trat in Benzollösung keine Reaktion der Benzoylameisensäure ein. Dasselbe negative Resultat gab ein Kondensationsversuch dieser Säure mit Benzol und Aluminiumchlorid bei Zimmertemperatur.

1 b. Benzoylameisensäureester, Benzol und Aluminiumchlorid.

Durch Kondensation von 2 g des mit Chlorcalcium getrockneten Esters, 60 ccm Benzol und 4 g Aluminiumchlorid bei Wasserbadtemperatur wurde in derselben Weise wie bei der Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid auf Benzoylameisensäure Fluorenkarbonsäure erhalten. Rohausbeute 2,0 g. Schmelzpunkt im Rohzustande 169 bis 192°, aus Benzol-Petroläther kristallisiert, Schmelzpunkt 215 bis 217°. Zur Erkennung der Fluorenkarbonsäure diente wieder ihre Löslichkeit, die Überführung in Fluoren und Analyse.

0,1829 g Substanz gaben 0,5354 g CO_2 und 0,0773 g H_2O.
0,1960 g Substanz gaben 0,5731 g CO_2 und 0,0910 g H_2O.

	% C	% H
Gefunden	79,82	4,73
	79,74	5,19
Berechnet auf Fluoren-9.-karbonsäure . . .	80,00	4,76.

Aus der sauren Lösung erhielt man noch bei dieser Reaktion durch Ausäthern geringe Mengen von Benzoesäure.

2 a. Benzoylameisensäure, Toluol und Aluminiumchlorid.

Von mehreren auf verschiedene Art angestellten Versuchen erwies sich folgende Methode als die günstigste.

---

1) Bistrzycki B. 40, 4. S. 4060, 4062.

3 g Benzoylameisensäure wurden in 28 g mit Chlorcalcium getrocknetem Toluol unter Erwärmen auf ca. 70 bis 80° und gleichzeitigem Umschütteln gelöst. Hierzu gab man dann sofort 15 g Aluminiumchlorid. Nachdem die sogleich einsetzende Salzsäureentwicklung aufgehört hatte, ließ man 24 Stunden stehen und arbeitete dann in gewohnter Weise auf. Schied sich etwa dabei zwischen Äther und Alkalilösung ein Öl ab, so wurde dieses durch Wasserzusatz in Lösung gebracht.

Beim Abdunsten der mit Alkali geschüttelten ätherischen Lösung bekam man eine ölige Kristallmasse, die durch Aufstreichen auf Ton von öligen Bestandteilen befreit wurde. Aus Alkohol kristallisierte der Körper in silberfarben glänzenden, bei 222° scharf schmelzenden Blättchen. Die Ausbeute schwankte bei den einzelnen 3 g-Versuchen zwischen 0,03 und 0,11 g des kristallisierten Produktes. Es gab mit konzentrierter Schwefelsäure Gelbbraunfärbung, die beim Stehen an der Luft in Grün überging.

Die mit Salzsäure aus der Alkalilösung abgeschiedene Säure wurde in einer Rohausbeute von 4,1 bis 4,4 g erhalten. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther wurden durchschnittlich erhalten:

Krist. I 1,0 g Schmelzpunkt 195 bis 198°,
Krist. II 0,2 g Schmelzpunkt 181 bis 186°.

Die Säure schmolz bis auf 1° konstant bei 206 bis 207°. (Schwache Gelbfärbung.)

Analyse: 0,2222 g Substanz gaben 0,6508 g CO_2 und 0,1182 g H_2O.
0,1762 g Substanz gaben 0,5149 g CO_2 und 0,0952 g H_2O.

	% C	% H
Gefunden	79,88	5,95
	79,69	6,04
Berechnet für p.-Methylfluoren-9.-karbonsäure	80,33	5,35.

Überführung in p-Methylfluoren.

1 g p-Methylfluoren-9.-karbonsäure wurde durch Erhitzen mit 10 g Natronkalk unter den oben bei der Umwandlung der Fluorenkarbonsäure in Fluoren angeführten Bedingungen[1] in p-Methylfluoren übergeführt. Letzteres besaß einen etwas intensiveren Geruch als das gewöhnliche Fluoren und schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol konstant bei 88°. Ausbeute 0,13 g. Beim Abdunsten der Mutterlauge wurde noch 0,8 g weniger reines p-Methylfluoren, Schmelzpunkt 74 bis 76° erhalten.[2] Schließlich ließ sich

1) Vgl. S. 23 dieser Dissertation.

2) Außer einem 9.-Methylfluoren vom Schmelzpunkt 46 bis 47° sind in der Literatur keine Methylfluorene bekannt. B. 35, S. 762; C. 02 (1), 814.

auch das p-Methylfluoren durch Oxydation mit Bleioxyd nach der Vorschrift von Graebe in eine rote Verbindung überführen. (Schmelzpunkt des Rohproduktes unscharf zwischen 173 bis 176°.)

Angeführt sei noch, daß die Kondensation von Benzoylameisensäure mit Toluol und Aluminiumchlorid bei Zimmertemperatur ohne vorheriges Erwärmen ebenso verläuft.

2b. Benzoylameisensäureester, Toluol und Aluminiumchlorid.

Durch einstündiges Erwärmen einer Lösung von 2 g Benzoylameisensäureester und 18 g Toluol mit 10 g Aluminiumchlorid auf dem Wasserbade wurde ebenfalls p-Methylfluorenkarbonsäure gewonnen. Auch wurde als neutrales Produkt wieder jener obengenannte, in Blättchen kristallisierende Körper (Schmelzpunkt 222°) beobachtet. Die rohe p-Methylfluorenkarbonsäure war bei diesem Versuche sehr verunreinigt, und erst nach wiederholtem, mühevollem Umkristallisieren zunächst aus viel Wasser und dann aus Benzol-Petroläther erhielt man eine bei 193 bis 195° schmelzende Säure. Ihr Nachweis wurde in gewohnter Art geführt. Beim Ausäthern der sauren Endlauge erhielt man schließlich noch geringe Mengen eines aus Wasser in Nadeln kristallisierenden Körpers. Schmelzpunkt 165 bis 168°. Auf ein ähnliches Produkt war man auch bei der Kondensation der freien Säure mit Toluol gestoßen.

3a. Benzoylameisensäureester (1 Mol.) und Phenylmagnesiumbromid (1 Mol.).

Nach Art der oben beschriebenen Reaktion zwischen Benzoylcyanid und Phenylmagnesiumbromid[1] ließ man 3 g Benzoylameisensäureester zu der Grignardlösung, die aus 0,42 g Magnesium, 2,64 g Brombenzol und 30 ccm wasserfreiem Äther bestand, unter Eiskühlung zutropfen. Nach zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur des durch ein Chlorcalciumrohr verschlossenen Kölbchens wurde die gelbe Lösung, die geringe Mengen eines braunroten Niederschlages enthielt, mit verdünnter Schwefelsäure unter Kühlung bis zur klaren Lösung versetzt. Die Ätherschicht wusch man dann mit Wasser und Sodalösung. Bei ihrem Eindunsten blieb als Rückstand ein rotbraunes Öl zurück, welches im Vakuum von 10 bis 13 mm destilliert wurde:

	Temperatur	
	außen	innen
1. rotes Destillat	153°	64°
2. grünes Destillat	165°	68 bis 70°
3. gelbes Destillat (1,1 g) . .	258 bis 259°	170 bis 175°.

1) Vgl. S. 12 dieser Dissertation.

Das unter 3. genannte gelbe Öl war Benzilsäureäthylester. Es gab mit konzentrierter Schwefelsäure Rotfärbung.[1] Weiter wurde es mit alkoholischer Kalilauge gekocht, ausgeäthert, wo beim Verdunsten des Äthers kein Rückstand blieb, und die Alkalilösung mit Salzsäure versetzt. Hierbei schied sich ein weißer Körper ab. Schmelzpunkt 150°. Er war löslich in Sodalösung und gab mit konzentrierter Schwefelsäure die Rotviolettfärbung der Benzilsäure.

Außer durch diese Verseifung war der Körper auch durch seine physikalischen Konstanten als Benzilsäureester zu erkennen. In der Kältemischung ließ er sich zwar nur teilweise zum Erstarren bringen. Jedoch wird er in der Literatur auch „als schwierig kristallisierbar" bezeichnet.[2] Als Schmelzpunkt wird dort 34°, als Siedepunkt 201° bei 21 mm angegeben.

Beim Ansäuern des alkalischen Waschwassers bekam man noch durch Ausäthern weiße Nadeln, Schmelzpunkt 111 bis 116° in sehr geringer Menge, die mit konzentrierter Schwefelsäure Rotfärbung gaben.

3b. Benzoylameisensäureester (1 Mol.) und Phenylmagnesiumbromid (4 Mol.).

3,0 g Benzoylameisensäureester, 50 ccm Äther, 10,58 g Brombenzol und 1,64 g Magnesium wurden unter den gleichen Bedingungen wie beim vorhergehenden Versuche zur Reaktion gebracht. Als in Alkali unlösliches Produkt erhielt man einen weißen Körper, Schmelzpunkt im rohen Zustande 165 bis 170°, Rohausbeute 3,8 g. Aus Alkohol kristallisierte er in weißen Nadeln. Schmelzpunkt 177°. Er ließ sich als Benzpinakon nachweisen.

Die Identität mit dieser Verbindung ging aus dem Schmelzpunkt nicht mit Bestimmtheit hervor, da einerseits die in der Literatur angegebenen Schmelzpunkte für Benzpinakon sehr differieren und sich andererseits stark dem Schmelzpunkte von β-Benzpinakolin nähern. Angegebene Schmelzpunkte von Benzpinakon: 168°[3], 170 bis 180°[4] und 185 bis 186°[5]. Angegebener Schmelzpunkt von β-Benzpinakolin 178 bis 179°. Indessen nach Analysenresultaten kann der erhaltene Körper kein β-Benzpinakolin sein.

---

1) Vgl. B. 37, S. 2766.
2) B. 22, S. 1539.
3) Beilstein, II, S. 1105.
4) Ann. 133, 26.
5) B. 10, S. 1473.

Analyse:

0,3683 g Substanz gaben 1,1456 g CO_2 und 0,2136 g H_2O.
0,3093 g Substanz gaben 0,9626 g CO_2 und 0,1683 g H_2O.

	% C	% H
Gefunden	84,82	6,49
	84,86	6,09
Berechnet für Benzpinakon	85,26	6,01
für β-Benzpinakolin	89,66	5,75.

Auch ergab die Mischprobe mit einem durch Reduktion von Benzophenon[1] dargestellten Benzpinakolin die Identität mit diesem. Schließlich wurde noch das Benzpinakon in β-Benzpinakolin[2] umgewandelt und letzteres mit alkoholischer Kalilauge in Benzoesäure und Triphenylmethan gespalten.[3] Es gaben 1,3 g Benzpinakon, 17,7 ccm Eisessig, 4,5 ccm konzentrierte Salzsäure und 25 ccm Wasser eine Ausbeute von 1,05 g aus Alkohol kristallisiertes β-Benzpinakolin. Schmelzpunkt 178,5°. Zur Spaltung mit alkoholischer Kalilauge wurden verwandt 1,0 g β-Benzpinakolin und 15 ccm alkohlische Kalilauge, die auf 70 ccm 2,8 bis 3,0 g festes Kaliumhydroxyd enthielten. Ausbeute an reiner Benzoesäure 0,21 g. Schmelzpunkt 121°. (Benzoesäureäthylesterreaktion.) Ausbeute an Triphenylmethan 0,50 g, Schmelzpunkt 92,5°. Beide Körper wurden noch je durch Mischproben näher bestimmt.

Anhang. β-Benzpinakolin und Phenylmagnesiumbromid.

Es wurden hier Versuche zur Einwirkung von β-Benzpinakolin und Phenylmagnesiumbromid eingeschaltet, und zwar wurden beide Körper angewandt: 1. im Verhältnis 1 Mol. zu $1^1/_2$ Mol. und 2. im Verhältnis 1 Mol. zu 3 Mol. Da β-Benzpinakolin in Äther wenig löslich ist, tropfte man seine ätherische Suspension bei Zimmertemperatur zur Grignardlösung zu und erhielt noch 6 bzw. 5 Stunden auf dem Wasserbade im Sieden. In beiden Fällen reagierten die Stoffe nicht miteinander. Bei Einwirkung von 3 Mol. Phenylmagnesiumbromid war zwar nach 5stündigem Kochen das Pinakolin in Lösung gegangen, jedoch erhielt man nur ein durch weißgelbe, harzige „Schmieren“ arg verunreinigtes und nur durch wiederholtes Umkristallisieren aus Eisessig und dann aus Alkohol zu reinigendes β-Benzpinakolin.[4]

1) Beilstein, II, S. 1105.

2) Beilstein, III, S. 265.

3) Zagumenny, Journ. d. russ. chem. Ges. XII, S. 429; Wertheimer, Monatshefte 26, 05, S. 1544.

4) Vgl. Wertheimer, C. 06, 1, 936; Monatshefte 26, S. 1533, 1544.

III. Überführung von Benzilsäure in Fluoren-9.-karbonsäure.

1. Benzilsäure, Benzol und Aluminiumchlorid.

8 g reine Benzilsäure wurden in 160 ccm Benzol auf dem Wasserbade gelöst. In die warme Lösung gab man dann nach und nach 13 g gepulvertes Aluminiumchlorid, so daß die Salzsäureentwicklung immer in regem Gange blieb. Nach noch zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde in gewohnter Weise[1] aufgearbeitet. Die Rohausbeute der so erhaltenen Fluoren-9.-karbonsäure betrug 7,1 g. Schmelzpunkt 203 bis 205°. Die rohe Säure ließ sich nur außerordentlich schwer völlig von Wasser befreien. Man wird daher beim Umkristallisieren auf Benzol selbst nach längerem Trocknen meist etwas Wasser antreffen. — Bei einem präparativen Versuche gaben 20 g Benzilsäure, 400 ccm Benzol und 33 g Aluminiumchlorid 9,5 g reine Fluoren-9.-karbonsäure. Schmelzpunkt 222 bis 223°.

Zur Erkennung der Fluoren-9.-karbonsäure wurden ausgeführt:

1. jene wiederholt gebrauchte Überführung in Fluoren durch Natronkalkdestillation. Auch wurde geprüft, ob etwa Benzilsäure oder Diphenylessigsäure beim Erhitzen mit Natronkalk ein dem Fluoren ähnliches Produkt lieferten. Erstere gab ein gelbes, nicht erstarrendes Öl, letztere weiße Nadeln, beide keine Rotfärbung und keinen Fluorengeruch. Auch bei der Destillation des Gemisches beider mit Natronkalk wies nichts auf Fluoren.

2. Analyse: 0,1660 g Substanz gaben 0,4864 g CO_2 und 0,0785 g H_2O.
0,1738 g Substanz gaben 0,5106 g CO_2 und 0,0850 g H_2O.

	% C	% H
Gefunden	79,92	5,29
	80,13	5,47
Berechnet auf Fluorenkarbonsäure	80,00	4,76.

3. Äquivalentgewichtsbestimmung durch Titration mit Baryt:
0,2750 g Substanz gelöst in 35 ccm Alkohol und 20 ccm Wasser verbrauchten 9,90 ccm Barytwasser vom Faktor 0,1266. Korrektur für den Säuregehalt des Lösungsmittels = 0,10 ccm.

0,2879 g Substanz gelöst in 35 ccm Alkohol und 20 ccm Wasser verbrauchten 10,20 ccm Barytwasser vom Faktor 0,1266. Korrektur für den Säuregehalt des Lösungsmittels = 0,10 ccm.

Gefunden 221,6 und 225,2. Berechnet 210,1.[2]

---

1) Vgl. Benzoylameisensäure, Benzol und Aluminiumchlorid. Seite 20.

2) Vgl. die gefundenen Äquivalentgewichte der Fluoren-9.-karbonsäure aus Benzoylameisensäure, Benzol und Aluminiumchlorid. Seite 23.

4. Derivate:

Darstellung des Chlorides, Anilides, Amides, Nitriles und des Äthylesters.

a) Chlorid.

Ein Gemisch von 5 g aus Benzol kristallisierter Fluoren-9.karbonsäure, Schmelzpunkt 222 bis 223°, und 20 g frisch destilliertem Thionylchlorid wurde 30 bis 40 Minuten am Rückflußkühler bis zum Aufhören der Gasentwicklung auf dem Wasserbade erwärmt. Die klare, rötliche Lösung befreite man dann im Vakuum auf dem Wasserbade von überschüssigem Thionylchlorid. Das dabei zurückbleibende Öl erstarrte im Vakuum über Natronkalk zu einer hellbraunen Masse, in der sich undeutliche, nadelförmige Kristalle erkennen ließen. Ging man von einer weniger reinen Säure aus, so erhielt man das Chlorid nur in Gestalt eines roten Sirups. — Beim Umkristallisieren aus mit Natrium getrocknetem Benzol zersetzte es sich. Auch die sog. Skraupsche Reinigungsmethode[1] versagte. Man bekam dabei allerdings noch chlorhaltige Verbindungen, aber ihre Schmelzpunkte wiesen auf teilweise Zersetzung hin. Bei einer Vakuumdestillation endlich zerfiel das Chlorid ebenfalls unter starkem, voluminösen Aufschäumen.[2]

b) Anilid.

Das rohe Clorid wurde in mit Chlorcalcium getrocknetem Benzol kalt gerade gelöst und mit 2 Mol. Anilin auf 1 Mol. Säurechlorid versetzt. Man filtrierte dann die dadurch abgeschiedene weiße Masse ab wusch sie mit Benzol und verdünnter Salzsäure etwas aus und schüttelte sie noch in einem Kölbchen mit sehr verdünnter Salzsäure unter gleichzeitigem Zerdrücken mit einem Glasstabe ordentlich durch. Der wieder abfiltrierte und mit Wasser gewaschene Körper war dann das Anilid. Schmelzpunkt im Rohzustande 239 bis 244°. Aus Xylol kristallisierte es in haarförmigen, mikroskopischen Nadeln, die scharf bei 255 bis 256° schmolzen. In Soda war es vollständig unlöslich und war weiter schwer löslich in Benzol, Äther und Alkohol.[3]

Stickstoffbestimmung:

0,1841 g Substanz gaben bei 755,0 mm und 14,0° 7,9 ccm Stickstoff. Tension der 40 proz. Kalilauge bei 14,0° = 8,4 mm.

0,2207 g Substanz gaben bei 759,0 mm und 16,0° 9,2 ccm Stickstoff. Tension der 40 proz. Kalilauge bei 16,0° = 9,5 mm.

---

1) Monatshefte, 9, S. 794 (1888).

2) Vgl. die inzwischen erschienene Abhandlung von Stollé, B. 46, 2248.

3) Staudinger, B. 39, 3064.

% N gef. 5,01, 4,89
berechn. . . . 4,91.

Beim Aufarbeiten der Benzollösung in gewohnter Weise wurde nichts Bemerkenswertes gefunden.

c) Amid.

Eine Lösung von 0,6 g rohem Fluoren-9.-karbonsäurechlorid in 25 ccm mit Chlorcalcium getrocknetem Benzol wurde unter Eiskühlung mit trockenem Ammoniak gesättigt, wobei sich neben Chlorammonium das rohe Amid abschied. Den abfiltrierten Niederschlag digerierte man dann mit stark verdünntem Ammoniak, filtrierte und wusch mit Wasser aus. Das Amid schmolz im Rohzustande bei 241 bis 242°. Aus viel Benzol kristallisierte es in mikroskopischen Nadeln, die konstant bei 251° schmolzen. — Bei einem anderen Versuche bekam man aus 2,6 g Fluorenkarbonsäurechlorid und 30 ccm Benzol eine Ausbeute von 1,0 g aus Benzol kristallisiertem Amid. Schmelzpunkt 248 bis 249°. Es war frei von sauren Bestandteilen. Außerdem gab es mit konzentrierter Schwefelsäure kalt und warm keine Färbung und war in Benzol und Äther schwer löslich.

Stickstoffbestimmung:

0,2186 g Substanz gaben bei 759,0 mm und 16,0° 12,6 ccm Stickstoff. Tension der 40 proz. Kalilauge bei 16,0° = 9,5 mm.

0,2106 g Substanz gaben bei 757,0 mm und 17,0° 12,7 ccm Stickstoff. Tension der 40 proz. Kalilauge bei 17,0° = 10,5 mm.

% N gef. 6,76 und 6,97
berechn. . . . . 6,70.

Die Benzollösung enthielt noch geringe Mengen von verunreinigtem Amid, die jedoch bei präparativen Arbeiten vernachlässigt werden können.

d) Nitril.

Das Amid wurde mit etwa der sechsfachen Menge Phosphorpentoxyd in einem Verbrennungsrohre im Vakuum von 10 bis 15 mm vorsichtig destilliert. Das ölige, gelb gefärbte Destillat erstarrte zu Nadeln, die aus Alkohol und Wasser kristallisiert gelbe, lange, haarförmige Nadeln bildeten. Konstanter Schmelzpunkt 151.[1] Im Vergleich zu anderen Fluorenkarbonsäureverbindungen war das Nitril leicht kristallinisch. Der Körper war in Soda unlöslich, gab mit konzen-

1) W. Wislicenus und Russ. B. 43. 2727 (1910). Vorländer und Hutt. B. 44. 2468 (1911).

trierter Schwefelsäure keine Färbung und war stickstoffhaltig. (Lassaigne-Probe.)

e) Äthylester.

Eine Lösung von 1 g roher Fluorenkarbonsäure (Schmelzpunkt 203 bis 205°) in 40 ccm absolutem Alkohol wurde bei Wasserbadtemperatur mit Salzsäuregas gesättigt. Durch Ausäthern der mit Wasser verdünnten und alkalisch gemachten Lösung gewann man den Ester in Gestalt eines dicken, roten Öles. Auf Reindarstellung, etwa durch Vakuumdestillation, wurde verzichtet.

2. Benzilsäure, Schwefelkohlenstoff und Aluminiumchlorid.

2 g Benzilsäure gelöst in reichlich $^1/_2$ Liter Schwefelkohlenstoff wurden mit 5 g Aluminiumchlorid unter den gleichen Bedingungen wie beim Benzolversuch kondensiert. Die Reaktion verlief ebenfalls unter Bildung von Fluorenkarbonsäure. Das Benzol fungiert demnach bei der Umwandlung der Benzilsäure nur als Lösungsmittel und ist selbst ohne Einfluß. Rohausbeute = 1,3 g. Durch Löslichkeit, Schmelzpunkt, Natronkalkdestillation usw. wurde die Fluorenkarbonsäure nachgewiesen.

3. Benzilsäure, Benzol und Phosphorpentoxyd.

Man beabsichtigte bei der Benzilsäurereaktion das Aluminiumchlorid durch Phosphorpentoxyd zu ersetzen und versuchte so, 2 g Benzilsäure, gelöst in 40 ccm Benzol, mit 4 g Phosphorpentoxyd in entsprechender Weise zu kondensieren. Jedoch wurde die Benzilsäure unverändert zurückgewonnen. Als Nebenprodukt erhielt man einen weißen, in Soda und Säuren auch beim Erwärmen unlöslichen Körper. Schmelzpunkt 219 bis 221° (roh). Er konnte nicht als Fluoren nachgewiesen werden. Er war frei von anorganischen Bestandteilen und gab in konzentrierter Schwefelsäure die Rotfärbung der Benzilsäure. Aus Benzol kristallisierte er in dreieckigen Tafeln mit abgeschrägten Ecken und Kanten, die jedoch sehr unscharf (zwischen 205 bis 224°, Braunfärbung bei 181°) schmolzen. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge lies er sich in Benzilsäure überführen. Der Körper dürfte als verunreinigtes Benzilid oder als ein anderes Kondensationsprodukt der Benzilsäure anzusehen sein. In der Literatur wird als Schmelzpunkt für Benzilid 196° angegeben.

4. Benzilsäure, Benzol und Eisenchlorid.

Zu der auf 50 bis 60° erwärmten Lösung von 3 g Benzilsäure in 60 ccm Benzol wurden 6 g wasserfreies Eisenchlorid gegeben. Nach

Aufhören der Salzsäureentwicklung erwärmte man die resultierende dunkelrote Lösung 40 Minuten auf dem Wasserbade. Bei der Verarbeitung letzterer wurden folgende Körper beobachtet:

a) Als neutrales Produkt bekam man Triphenylkarbinol. Durch Waschen mit Petroläther ließen sich die sechsseitigen Kristalle von den zunächst noch anhaftenden Ölen befreien. Aus Benzol kristallisiert, schmolz das Produkt dann bei 158 bis 159°. Mit konzentrierter Schwefelsäure gab es Rotfärbung, beständig gegen Eisessig. Die Eisessiglösung färbt sich mit konzentrierter Salzsäure gelb. Ausbeute 0,20 g (aus Benzol kristallisiert). Durch Überführung in Triphenylkarbinoläthyläther mit Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure[1] wurde der Körper als Triphenylkarbinol näher nachgewiesen.

b) Zwischen Ätherschicht und Alkalilösung schied sich ein auch beim Verdünnen mit Wasser nicht lösliches, öliges Harz ab.

c) Aus der Alkalilösung wurde mit Salzsäure eine Säure gefällt. Schmelz- und Zersetzungspunkt in rohem Zustande 90 bis 93° (Erweichen von 80° an). Rohausbeute 0,86 g. Sie ist unlöslich in Wasser (bis auf geringe Trübung — bei längerem Kochen zersetzt sie sich), schwer löslich in Petroläther, leicht löslich in: Äther, Benzol, Äthyl-, Methylalkohol, Aceton, Eisessig (die drei letzten Lösungsmittel schieden bei Zusatz von Wasser die Säure als Milch aus), Xylol, Essigester und Amylalkohol, schwerer löslich in Tetrachlorkohlenstoff (hieraus harzig auskristallisierend — unscharfer Schmelzpunkt bei 70 bis 72°). Nach Lösen der Säure in Ammoniak, Filtrieren und Wiederfällen mit Salzsäure zersetzte sie sich bei 96 bis 98°, ohne zu schmelzen. Sie war frei von Ammoniak uud überhaupt von Stickstoff (Lassaigne-Probe). Ebenso frei von Chlor; mit konzentrierter Schwefelsäure gab sie die Rotfärbung der Benzilsäure. Natronkalkdestillation lieferte kein Fluoren. Im Trockenschrank bei 80 bis 90° zersetzte sie sich. Beim Erhitzen der Säure im Glührörchen sublimierten weiße Nadeln. Schmelzpunkt 137 bis 139° (unscharf — jedoch schienen noch Spuren bei 260 bis 270° zu schmelzen). Die sublimierten Nadeln färbten sich mit konzentrierter Schwefelsäure kalt nicht, warm gelb, und waren in Sodalösung auch beim Erwärmen unlöslich. — Eine Reindarstellung der Säure gelang trotz verschiedener Versuche wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit nicht.

---

1) C. 1897, II, S. 408.

IV. Versuche über Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Diphenylessigsäure, Triphenylkarbinol und Benzhydrol.

Versuche mit Diphenylessigsäure und Triphenylkarbinol.

Bei dem Versuche, eine Lösung von 2 g Diphenylessigsäure (Schmelzpunkt 145 bis 146°) in 50 ccm Benzol durch einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade mit 4 g Aluminiumchlorid zu kondensieren, konnte nur die völlige Reaktionsunfähigkeit dieser Verbindung konstatiert werden.

Ebensowenig fand zwischen Triphenylkarbinol, Benzol oder Toluol und Aluminiumchlorid oder auch nur beim trockenen Erhitzen des Karbinols mit Aluminiumchlorid irgendeine Reaktion statt. Das unveränderte Karbinol wurde nachgewiesen durch Schmelzpunkt, Rotfärbung mit konzentrierter Schwefelsäure (beständig gegen Eisessig), durch Gelbfärbung seiner Eisessiglösung mit konzentrierter Salzsäure und teilweise auch durch Überführung in Rosanilin.

Reaktionsbedingungen:

	Karbinol	Benzol	Toluol	Aluminiumchlorid	Temperatur	Zeit der Einwirkung
1.	1 g	40 ccm	—	3,5 g	Wasserbad	2 Std. erwärmt u. 24 Std. bei Zimmertemperatur stehen gelassen
2.	2 g	—	18 g	8,0 g	„	$^5/_4$ „
3.	0,5 g	trocken		2,0 g	160° im Paraffinbade	$1\,^1/_2$ Std.

Bei sämtlichen Versuchen wurde keine Salzsäureentwicklung beobachtet.

Benzhydrol (Diphenylkarbinol), Benzol und Aluminiumchlorid.

Es gelang nicht, Diphenylkarbinol durch Kondensation mit Aluminiumchlorid in Fluoren umzuwandeln. Statt dessen entstand Triphenylkarbinol neben unbedeutenden Mengen einer nicht näher untersuchten Verbindung. — Ein Gemisch von 4 g Benzhydrol, 80 ccm Benzol und 7 g Aluminiumchlorid wurden $^3/_4$ Stunden auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung erwärmt. Nach dreistündigem Stehen arbeitete man in üblicher Weise auf. Als in Alkali unlösliches Produkt bekam man ein Öl, aus dem sich im Exsikator über konzentrierter Schwefelsäure zwei Kristallisationen abscheiden ließen. Ausbeute:

1. Kristallisation 0,60 g, Schmelzpunkt 145 bis 146°
2. Kristallisation 0,10 g, Schmelzpunkt 137 bis 138°

(Spuren noch bei 160°).

Der Körper (1 und 2) war halogenfrei und gab mit konzentrierter Schwefelsäure Rot- bzw. Gelbfärbung. Beim Erhitzen mit und ohne Natronkalk destillierte ein sofort erstarrender gelblicher, in Säuren und Alkalien unlöslicher Körper über. Schmelzpunkt 149 bis 150°. Es entsteht dabei kein Fluoren. Die oben erwähnten geringen Beimengungen eines unbekannten Körpers machten die Reindarstellung etwas umständlich. Beim Umkristallisieren aus einer Reihe von Lösungsmitteln kristallisierten jedesmal die Verunreinigungen mit aus; man bekam stets ein Gemisch von Nadeln und Blättchen, und auch die Art des Schmelzens ließ auf ein Gemenge schließen. Durch fraktionierte Kristallisation und Vakuumdestillation ließ sich ebenfalls keine Reinigung erzielen. Erst durch längeres Einleiten von Wasserdampf in den in Wasser suspendierten Körper erhielt man einheitliche und scharf schmelzende Kristalle, wobei Spuren eines weißen Körpers im Dampfe übergingen. Die zu 0,7 g Substanz gehörige abdestillierte Wassermenge war 1,5 Liter. Die Verbindung aus dem Kolbenrückstand schmolz bei 153 bis 156° und nach Kristallisieren aus wenig Benzol bei 158°. Der in Wasserdampf übergegangene und durch Ausäthern gewonnene Körper andererseits schmolz bei 132 bis 135° und nach Umkristallisieren aus Petroläther bei 157 bis 158°. Die Mutterlauge dieser letzten Kristallisation enthielt geringe Mengen einer unbekannten Verbindung. Schmelzpunkt im Rohzustande etwa 129 bis 135°. Der bei 158° schmelzende Körper wurde als Triphenylkarbinol in gewohnter Weise nachgewiesen.[1]

V. Kondensation von Diphenylenglykolsäure (9.-Oxyfluoren-9.-karbonsäure) mit Benzol und Aluminiumchlorid.

Die 9.-Oxyfluoren-9.-karbonsäure wurde nach der Vorschrift von Klinger[2] durch Umlagerung von Phenanthrenchinon mit Natronlauge gewonnen. Bei Anwendung von 20 g Phenanthrenchinon und 200 g 20proz. Natronlauge wurden 11 g unverändertes Chinon zurückerhalten. Die Ausbeute von den 9 g in Reaktion getretenen Chinon war 7,7 g (roh) bzw. 6,9 g (nach dem Klingerschen Verfahren gereinigt). Schmelzpunkt 165° (angegeben 166 bis 167°).

1. Oxyfluorenkarbonsäure, Benzol, Äther und Aluminiumchlorid.

Die Oxyfluorenkarbonsäure reagierte nicht, wenn man 1 g dieser Säure in einer Lösung von 40 ccm Benzol, 60 ccm Schwefelkohlen-

1) Vgl. S. 34. 2) Ann. 389, S. 238 und 239.

stoff und 15 ccm mit Natrium getrockneten Äther durch einstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade bei Gegenwart von 2,5 g Aluminiumchlorid zu kondensieren versuchte.

2. Oxyfluorenkarbonsäure, Pyridin und Aluminiumchlorid.

Ebenfalls unverändert blieb die Säure bei Anwendung von 1 g Oxyfluorenkarbonsäure, 20 ccm mit Kaliumhydroxyd getrockneten Pyridins und 2 g Aluminiumchlorid.

3. Oxyfluorenkarbonsäure und Aluminiumchlorid.

Eine Mischung von 1 g Oxyfluorenkarbonsäure und 4 g Aluminiumchlorid wurden im Paraffinbade 1 Stunde lang auf 155 bis 160° trocken erwärmt, wobei sich aus der etwas zusammengesinterten Masse kein Chlorwasserstoff entwickelte.

Beim Aufarbeiten des Gemenges erhielt man zunächst ein in Äther, Alkohol und Benzol unlöslichen, neutralen Körper. Er färbte sich von 210 bis 220° rot, von 216 bis 225° schwarz und zersetzte sich bei 230 bis 235°, ohne zu schmelzen. Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure blieb der in Soda unlösliche Körper unverändert. Auch enthielt er kein Aluminium. Mit konzentrierter Schwefelsäure färbte er sich beim Erwärmen ähnlich wie die Oxyfluorenkarbonsäure blau.

Weiter wurde aus der Alkalilösung mit verdünnter Salzsäure eine Säure abgeschieden. Schmelzpunkt im rohen Zustande unscharf bei 155 bis 160°. Sie war im Gegensatz zur Oxyfluorenkarbonsäure in Wasser vollständig unlöslich. Außerdem war sie sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, beim Erwärmen löslich in Benzol und leicht löslich in Aceton. Aluminium ließ sich auch in dieser Verbindung nicht nachweisen. Zur Reinigung wurde sie in Ammoniak gelöst, mit Salzsäure wieder abgeschieden und schließlich aus Benzol umkristallisiert. Die so erhaltenen, sehr undeutlichen Blättchen zersetzten sich bei 196 bis 198°, ohne zu schmelzen. Sie waren chlorfrei und gaben mit konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte Blaufärbung, die beim Erwärmen noch deutlicher hervortrat. (Oxyfluorenkarbonsäure gibt ähnliche Blaufärbung mit konzentrierter Schwefelsäure, allerdings erst beim Erwärmen.)

Die durch Ausäthern der alkalischen und sauren Lösung erhaltenen Produkte sind wegen ihrer geringen Menge und ihres unscharfen Schmelzpunktes unwesentlich.

4. 9.-Oxyfluoren-9.-karbonsäure, Benzol und Aluminiumchlorid.

Zu der auf dem Wasserbade erwärmten Suspension von 1 g Oxyfluorenkarbonsäure in 20 ccm mit Natrium getrocknetem Benzol

wurden 1,8 g Aluminiumchlorid gegeben, darauf erwärmte man diese Mischung eine Stunde lang auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der starken Salzsäureentwicklung. Das Reaktionsprodukt arbeitete man in üblicher Weise auf.

Der mit Kaliumkarbonat geschüttelte Ätherauszug enthielt geringe Mengen einer öligen amorphen Masse.

Mit Salzsäure wurde weiter aus der stark violett fluoreszierenden Kaliumkarbonatlösung anfangs eine gelbliche und ölig zusammengeballte Masse (= Fällung a), zuletzt ein rein weißer und flockiger Körper (= Fällung b) abgeschieden.

1. Fällung a: (sodaunlöslich).

Die zuerst gefällte Verbindung kristallisierte aus viel Akohol in langen, weißen Nadeln. Schmelzpunkt 147 bis 148°. Ausbeute 0,6 g. Das umkristallisierte Produkt wurde mit Sodalösung auf dem Wasserbade erwärmt, abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und nochmals aus Alkohol kristallisiert. Konstanter Schmelzpunkt 148°. Ausbeute 0,50 g. Die hierbei zurückgebliebene Sodalösung schied mit Salzsäure nichts aus. Beim Übergießen mit konzentrierter Schwefelsäure blieb der Körper in der Kälte und in der Wärme farblos. Seine alkoholische Lösung fluoreszierte violett. Kristallform und Schmelzpunkt[1] wiesen auf das 9.-Phenylfluoren (Biphenylenphenylmethan) hin.

Analyse: 0,1562 g Substanz gaben 0,5382 g CO_2 und 0,0863 g H_2O.
0,2153 g Substanz gaben 0,7416 g CO_2 und 0,1162 g H_2O.

	% C	% H
Gefunden	93,98	6,18
	93,95	6,04
Berechnet auf 9.-Phenyifluoren	94,21	5,79.

2. Fällung b: (nahezu vollständig sodalöslich).

Das zuletzt gefällte Produkt, eine Säure, schmolz im Rohzustande bei 168° (Zusammensintern von 160° an). Sie war unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, leicht löslich in Äther, Benzol, Alkohol, Eisessig und Aceton. Aus Eisessig-Wasser kristallisierte sie in Blättchen. Schmelzpunkt 181 bis 182° unter Zersetzung. Weiter aus Alkohol-Wasser in Nadeln. Schmelzpunkt 179 bis 182° (unter Zersetzung). Bei nochmaligem Lösen dieser bereits gereinigten Säure in Soda blieben geringe

1) Die in der Literatur für 9.-Phenylfluoren angegebenen Schmelzpunkte sind 145,5° und 146 bis 148°.

Mengen eines zum Teil öligen Körpers zurück. Schmelzpunkt 145 bis 146° (unter Aufschäumen). Die mit Salzsäure dann aus dieser Alkalilösung abgeschiedene und mit Wasser ausgewaschene Säure wurde nochmals aus Alkohol-Wasser kristallisiert und schmolz so unter Zersetzung bei 179 bis 180°. Ausbeute : 0,15 g. Sie war jetzt in Soda vollkommen löslich und gab mit konzentrierter Schwefelsäure bei vorsichtigem Erwärmen Rotbraunfärbung, die bei weiterem Erhitzen in Dunkelrot überging. Auch zeigte sie keine Halogenreaktion.

Einige ccm der von der Tritration zurückgebliebenen verdünnt alkoholischen Lösung des Bariumsalzes (die Lösung enthielt 0,15 g Säure in 20 ccm Alkohol und 10 ccm Wasser,) wurden zum Sieden erhitzt und nach Versetzen mit Salzsäure noch einmal aufgekocht. Man erhielt einen in Soda unlöslichen Körper. Schmelzpunkt 147 bis 148°. Denselben Körper bekam man leicht beim Kochen der Säure mit verdünnt alkoholischer Sodalösung. Erwähnt sei, daß diese Niederschläge besonders im hohen Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure sich leicht vollkommen zersetzen. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure dagegen blieb die Säure unverändert. — Durch Mischprobe dieses Körpers (Schmelzpunkt 147 bis 148°) mit dem oben erhaltenen analysierten Phenylfluoren ließ er sich als solches identifizieren.

Äquivalentgewichtsbestimmung der Säure durch Titration mit Baryt: 0,1450 g Substanz gelöst in 20 ccm Alkohol und 10 ccm Wasser verbrauchten 5,40 ccm Barytwasser vom Faktor 0,09458. Korrektur für den Säuregehalt des Lösungsmittels = 0,00. Gefunden 284, berechnet auf 9.-Phenylfluoren-9.-karbonsäure 286.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mitte Februar 1912 bis Mitte März 1913 im Laboratorium des chemischen Institutes der Universität Halle auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Vorländer ausgeführt.

Es sei hier Herrn Prof. Dr. Vorländer für die bereitwillige und hochgeschätzte Unterstützung mein herzlichster Dank ausgesprochen.

Lebenslauf.

Ich, Alfred Otto Friedrich Pritzsche, bin als Sohn des Rechnungsrates Pritzsche am 20. November 1886 in Merseburg a. d. S. geboren. Nach Besuch der „gehobenen Knabenschule“ daselbst absolvierte ich das Königliche Domgymnasium meiner Vaterstadt, welches ich Michaelis 1908 mit dem Reifezeugnis verließ. Seitdem habe ich mich an der Universität Halle dem Studium der Chemie gewidmet. Daneben hörte ich Vorlesungen über Elektrochemie, Physik, Mineralogie und Geologie. Hier bestand ich am 30. Mai 1911 mein anorganisches und organisches Verbandsexamen als Chemiker und am 1. August 1913 die Doktorprüfung.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen folgender Herren Professoren und Dozenten: Vorländer, Erdmann, Tubandt, Schulze, Dorn, Luedecke †, Walther, Schmidt, Wigand, Wüst, Menzer, Gehrig, Schulz.

Ihnen allen bin ich zu großem Danke verpflichtet.